

<p>90-336384/45 A17 E19 H06 J04 (H04) CHEM 05.05.89 HULS AG *EP -395-857-A 05.05.89-DE-914817 (07.11.90) C07c-02/12 C07c-07/13 Oligomerisation of olefin(s) contained in hydrocarbon stream - using nickel contg. catalyst after preliminary treatment of the stream over molecular sieve to remove catalyst poisons C90-145931 R(AT BE DE ES FR GB IT NL SE)</p>	<p>A(2-A6, 4-E2B, 4-G1A, 8-P8, 10-B8) E(10-J2C1) H(6-D) J(1-E3C, 4-E1) N(2-C, 2-F2, 6-B)</p>
<p>A process for oligomerisation of 2-8 C olefins or their mixts. contained in a hydrocarbon mixt. comprises first passing the hydrocarbon mixt. over a molecular sieve with a pore dia. of greater than 4 to 15 Å and then carrying out the oligomerisation with a Ni-contg. catalyst at temps. of 0 - 200°C and a pressure of 1 - 70 bar abs.</p> <p>USE/ADVANTAGE The molecular sieve treatment of the hydrocarbon stream removes components which poison the catalyst and thus greatly increases the useful life of the Ni-contg. oligomerisation catalyst so as to make the oligomerisation economically viable on a technical scale. The oligomerisation prods. are useful eg as diesel fuel additives and starting materials for the prodn. of PVC plasticisers and detergents.</p>	<p>SPECIFICALLY CLAIMED Pref. water, alcohols, N cpds., S cpds. and halogen cpds. are essentially removed from the hydrocarbon stream prior to the molecular sieve treatment. Pref. the molecular sieve treatment is carried out at a temp. of 0-200°C and a press. of 1-200 bar abs. Pref. polyunsaturated hydrocarbons (alkynes, butadiene, etc) are removed from the hydrocarbon stream to a residual content of less than 5 ppm prior to oligomerisation, eg by selective hydrogenation. The olefins in the initial hydrocarbon stream are pref. oligomerised using a heterogeneous Ni-contg. catalyst, esp. a Ni-, Si- and Al-contg. solid catalyst bed.</p> <p>EXAMPLE A 15 wt.% soln. of ethylene in n-butane was passed at room temp. over an adsorption bed consisting of a molecular sieve with a pore dia. of 3 Angstroms at a LHSV of 5 l soln./l adsorbent.h and subsequently residual traces of acetylene were removed by selective hydrogenation over a catalyst based on 0.5 wt.% Pd on Al₂O₃ at a WHSV of 20 h power -1. The pretreated soln. was passed at 25°C and a press. of 50 bar abs. over a molecular sieve type 13 X (RTM EP-395857-A.</p>

Bayer) with a pore dia. of 9 Angstroms at a WHSV of 5. h power -1. The prepared soln. was oligomerised over a Ni-exchanged montmorillonite catalyst at 70°C, a press. of 50 bar and a WHSV of 4. h power -1. Ethylene conversion remained unchanged at more than 99 % over a period of 1 week. (8pp513SLDwgNo0/0).
(G)ISR: EP-281208 FR2556715 DD-152331 EP-229994 GB2154603 US3816975 US2828347 DE3611853 US2906790.

EP-395857-A

1. **PROCESSES**
 2. **CONSTITUTION**

Antenzeichern	0 39 14 897 3
Anmeldetag	5 5 89
Öffentlegungstag	8 11 90

(5) 007 C 2/24
007 C 5/00
007 C 7/10
010 G 35/06
010 C 25/03
// BC10 20/10 23/74

3913817A

435,234.03

Nierlich, Fran. Dr., Naumelsstr., Joachim, Dr., 4370
Marl, DE, Windt, Thomas, Dr., 4358 Haltern, DE,
Droste, Wilhelm, Dr., Obenaus, Fritz, Dr., 4370 Marl,
DE

• **Einzelkosten** von 2 Stück/Gesamtwert mit 4 bis 16 Kosten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoffgemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 70 bar abs.

Die Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische insbesondere Olefine mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen aus Raffineriegründen zur Verfügung und stellen deshalb wichtige Rohstoffe für die gesamte Petrochemie dar. Sie haben eine breite Palette von Alkylen, Propylen und Buten, oder Mischungen derselben zahlreiche Anwendungen gefunden.

Aber nicht alle durch Saurekatalyse hergestellten, zweiten Oligomeren von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen haben die größte technische Bedeutung erlangt. So wird bereits seit Jahrzehnten die Herstellung von Polymeren aus C₄-C₆-Olefinmischungen praktiziert und viele dieser daraus isolierte Fraktionen werden industriell genutzt, wie z.B. PVC-Weichmacher oder Dichtungsmaterialien.

Es ist bekannt, daß aus Polymeren und Fraktionen dieser Polymeren Olefinmischen Produkte sind, die aus Olefinmischungen isomeren erzeugen, wie z.B. solche Isomerenmischungen oder Detergenten biologisch besser abbaubar sind, als solche PVC-Weichmacher u.ä. niedriger Viskositäten, verbesserte Tieftemperaturverarbeitbarkeit, oder ein vergleichbarem Dampfdruck aufweisen. Wenn man erweichte Oligomere mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen aus C₄-C₆-Olefinmischungen erzeugt, so erhält man Olefinmischungen mit niedrigeren Dampfdruckanteilen. Diese Olefinmischungen ändern ihre Kraftstoffversorgung bei der Verbrennung in Kohlenmischungen von großem Wert.

Es ist bekannt, daß Olefine aus niedrigeren Olefinmischungen durch katalytische Umsetzung derselben bei Temperaturen von 0 bis 200°C und Drücken von ca. 1 bis 70 bar, sowohl homogen als auch heterogenen Katalysatorsystemen, die aktive Komponente überwiegend Nickel enthalten, Es sind aber auch andere katalytisch aktive Metalle wie z.B. Ruthenium (G. Braca, G. Silvana, *Chim. Ind. (Milano)* 56 (1974), 110-116), Palladium (US-PS 3.844.946 und 3.844.947) und Kupfer, Kobalt, Eisen, Nickel und Titan gemäß GB-PS 8.24.002 bekannt. Technische Bedeutung hat sich allerdings nur die nickelhaltigen Katalysatorsysteme gezeigt.

DE-PS 28.58.413 offenbart ein homogenes Katalysatorsystem, das aus dem Nickel-II-Salz der Olefinsäure, Triäthylamin, ein Chlorid und einer freien Fettsäure besteht. Ein Katalysatorsystem dieser Art wird als ein Beispiel eines homogen katalysierten Verfahrens von technischer Bedeutung für Olefinoligomerisierung angegeben (US-PS 3.751.381, 3.751.382).

Homogen katalysierte Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind wegen der technischen Schwierigkeiten, die Abtrennung des Katalysatorsystems sehr kostenintensiv und erfordern darüber hinaus eine nicht einfache Entsorgung der zwangsweise anfallenden Abfallprodukte. Darin liegt eine Verhinderung der Katalysatornutzung.

Neben homogenen Katalysatoren sind auch zahlreiche heterogene Katalysatoren auf Basis Nickel und Silber beschrieben, die oftmals zusätzlich noch Aluminium enthalten und auf unterschiedliche Weise regeneriert werden können.

stellt werden. DD-PS 1.60.037 offenbart beispielsweise die Herstellung eines Ni/Al-Fällungskatalysators auf SiO₂ als Trägermaterial. Andere Katalysatoren werden erhalten, indem man die an der Trägoberfläche befindlichen positiv geladenen Teilchen, wie Protonen, oder Natriumionen, gegen Nickelionen austauscht. Dabei kommen unterschiedlichste Trägermaterialien zum Einsatz, z.B. gemäß R. Espinoza et. al.; *Appl. Cat.* 31 (1987) S. 269-266, amorphes Aluminiumsilikat, gemäß DE-PS 20.29.624 kristallines Aluminiumsilikat, gemäß NL-PS 85.00.459 Zeolithe vom ZSM-Typ, gemäß DE-PS 23.47.235 ein X-Zeolith, gemäß A. Barth et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985), 207-214, X- und Y-Zeolithe und gemäß EP-A 02.33.302 ein Mordenit.

Es ist bekannt, daß nickelhaltige Katalysatoren empfindlich auf die verschiedensten Katalysatorgifte reagieren. Solche Katalysatorgifte sind u. a. mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Propin oder Butadien, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen, wie z.B. Wasser oder Alkohole, Schwefelverbindungen, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kohlenoxisulfid, Thioalkohole und Thioether sowie Stickstoffverbindungen, wie z.B. Amine, die im FCC C₄-Kohlenwasserstoffstrom (FCC ist die Abkürzung für Fluid Cat. Cracker) enthalten sind, oder Spuren an Butadienextraktionsmitteln, wie z.B. Acetonitril oder N-Methylpyrrolidon im Steam Raffinat 1 (SC ist die Abkürzung für Steam Cracker).

Die Wirkungsweise dieser Katalysatorgifte ist hingegen nicht genau bekannt, man vermutet aber, daß sie auf eine stärkere Adsorption derselben als die der zu oligomerisierenden Olefine an den katalytisch aktiven Zentren zurückzuführen ist. Durch die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte in den zu oligomerisierenden Olefinen nimmt die Katalysatoraktivität im Laufe der Zeit ab.

So sind aus dem Stand der Technik Verfahren bekannt, um verschiedene Verbindungen aus einem Kohlenwasserstoffgemisch zu entfernen: Polyene werden gemäß DE-PS 20.57.769 vor der Oligomerisierung bevorzugt bis zu 75% zu den entsprechenden Monoolefinen katalytisch hydriert. US-PS 41.53.538 lehrt, daß der Diolefingehalt nach katalytischer Hydrierung unter 1 Gew.-% liegen soll.

Da die nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysatoren im allgemeinen auch hydrieraktiv sind, kann man gemäß EP-PS 00.91.232 die Diolefine durch Überleiten des mit Wasserstoff gesättigten Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisches über den Oligomerisierungskatalysator in die entsprechenden Olefine überführen.

Im Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch gelöstes Wasser kann gemäß US-PS 41.53.638 durch übliche Trocknungsmittel, wie z.B. ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström oder aktivierten Bauxit auf Restgehalte von weniger als 10 Gew.-ppm entfernt werden. Andere höher siedende Sauerstoffverbindungen werden gemäß DE-PS 20.57.261 bei der Destillation des Kohlenwasserstoffgemisches als Sumpfprodukt abgezogen.

Schwefelverbindungen können durch eine Alkali- und Stickstoffverbindungen durch eine Wasserwasche entfernt werden, wobei gemäß US-PS 41.53.638 bevorzugt Kohlenwasserstoffgemische mit Restgehalten von weniger als 1 Gew.-ppm Schwefel und 0,3 Gew.-ppm Stickstoff zur Oligomerisierung eingesetzt werden.

Die Verfahren gemäß dem Stand der Technik eignen sich aber nur zur groben Enttierung solcher Verbindungen.

Es enthält beispielsweise ein in Raffinerien anfallen-

ein flüssiges Propan-Gemisch (ca. 75 Gew.-% Propan, ca. 25 Gew.-% Propan) auch noch nach Entschwefelung gemäß dem Stand der Technik hochsiedende Schwefelverbindungen wie z. B. Dimethylsulfid (Kp. 38°C) oder Dimethyläther (Kp. 109°C) in Konzentrationen von ca. 0,5 Gew.-%. Diese Mengen an Schwefelverbindungen reichen aber bereits um die Leistungsfähigkeit des Oligomerisierungskatalysators bis zur völligen Inaktivierung zu vermindern.

Des Weiteren können auch Kohlenwasserstoffgemische gemäß der bisher üblichen Destillation mit aromatischer, höher siedende Sauerstoffverbindungen wie z. B. Methyl-tert-butylether, tert-Butylalkohol oder Äthern z. B. Methyl-tert-butylether auch auf Kohlenwasserstoffschichten wie z. B. Pyrolysebenzen getrennt werden.

Da Katalysatorgifte aber schon in Spuren wirksam sind, reichen zu ihrer Entfernung aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch für die Oligomerisierung von Olefinen die oben erwähnten Grobreinigungs-Verfahren gemäß dem Stand der Technik nicht aus. Aus diesem Grunde ist es schon in der Praxis die katalytischen Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, insbesondere die katalytischen Verfahren, wegen zu geringen Ausbeuten und zu geringen Umsatzen nicht zu betreiben. Um die katalytischen Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu ermöglichen, ist es notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Aufgabe zugrunde, ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Es können als Molekularsiebe sowohl kristalline, natürliche Zeolithminerale, wie z. B. Siebzeolithsilikate, als auch synthetische, erfindungsgemäß eingesetzte Zeolithe.

Geignet für das erfindungsgemäß Verfahren sind

auch kommerzielle Molekularsiebe, wie z. B. Typen der Firmen Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil. Diese Molekularsiebe können z. B. Zeolithe vom A-, X- und Y-Typ sein.

Des Weiteren sind auch synthetische Molekularsiebe geeignet, die neben Silicium und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebelbestandteile aufweisen. Diese können z. B. durch einen Ionen austausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen aufgebaut werden. Beispiele hierfür sind die durch den Austausch mit seltenen Erden, wie z. B. Gallium, Indium oder Lanthan, oder mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink oder Silber.

Darüber hinaus können auch synthetische Zeolithe, in welche andere Atome wie z. B. Bor, eintragsfähig sind, durch Kopräzipitation in das Gitter eingebaut sind, erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Der Konzentration der zu erfennenden Katalysatorgifte kommt zwar keine prinzipielle, wohl aber eine wirtschaftliche Bedeutung zu, denn deren Konzentration bestimmt das benötigte Volumen an erfindungsgemäß eingesetztem Molekularsieb pro Zeiteinheit. Im Normalfall wird es günstiger sein, mit Mitteln gemäß dem Stand der Technik Katalysatorgifte in Gehalten bis zu etwa 1.000 Gew.-% zu reduzieren, als sie als Katalysatorgifte abgetrennt. Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch aber das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb zu leiten. Aus diesem Grunde werden bevorzugt aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor dem Überleiten desselben aber das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 8 Angstrom bis 15 Angstrom in wesentlichen Werten, A-Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogenverbindungen entfernt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem ein Kohlenwasserstoffgemisch, in welchem etwaige Katalysatorgifte weitgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden können, zu erhalten, ist. Der Katalysator eine gute Start-Substanz.

Bevorzugt werden sie aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch durch eine selektive Hydrierung, z. B. gemäß EP PS 81 041 und DE PS 15 68 542, entfernt. Bei anderen Verfahren durch eine selektive Hydrierung, bis auf einen Restgehalt von unter 50 Gew.-%.

Die Entfernung der mehrfach eingesetzten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch kann sowohl vor dem Überleiten desselben über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb als auch nachher erfolgen.

Quantitative Angaben über den Abtrennungsgrad der Katalysatorgifte aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch am erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsieb sind sehr schwierig zu treffen, weil die Natur der Katalysatorgifte oft nicht bekannt ist.

Bevorzugt leitet man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-

Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 7 bis 13 Ångström.

Manchmal kann es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft sein, zwei oder mehrere erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsiebe hintereinanderschalten. Man kann also auch das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Molekularsiebe mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leiten.

Das Überleiten des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase sowie in der Gasflüssiggemischphase erfolgen. Es werden Raumgeschwindigkeiten (WHSV = weight hourly space velocity) von 0,05 bis 100 l/h bevorzugt und von 1 bis 40 l/h besonders bevorzugt.

Man leitet das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb bevorzugt bei Drücken von 1 bis 200 bar abs., besonders bevorzugt bei Drücken von 1 bis 50 bar abs. und bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 160°C.

Die Strömungsrichtung des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb ist frei wählbar, bevorzugt von unten nach oben.

In der Regel bleibt die Schutzwirkung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebs für den nachgeschalteten Oligomerisierungskatalysator für lange Zeit erhalten. Beobachtet man aber nach einer gewissen Zeit einen Durchbruch der Katalysatorgifte durch das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb, immer spätestens erkennbar an einem gewissen Rückgang des Olefinumsatzes, so kann man auf ein Reserve-Molekularsieb umschalten und kann zwischenzeitlich das erschöpfte regenerieren.

Die Häufigkeit der Regenerierung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebes hängt u. a. von der Größe der Molekularsiebbetten, den Betriebstemperaturen sowie der Konzentration der Katalysatorgifte ab.

Man kann die erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebe nach bekannter Weise regenerieren, z. B. mit einem inerten Regenerationsgas, wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, oder einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Methan oder n-Butan, bei Temperaturen von etwa 160 bis 250°C.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Es wird eine 15gew.-%ige Lösung von Ethylen in n-Butan hergestellt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur über ein Adsorptionsbett, bestehend aus einem Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström, mit einer LHSV von 5 l Lösung/l Adsorbens x h geleitet, und anschließend wird das noch in Spuren vorhandene Acetylen an einem Katalysator auf Basis von 0,5 Gew.-% Pd an Al₂O₃ mit einer WHSV von 20 h⁻¹ selektiv hydriert.

Dann wird die so vorbehandelte Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 50 bar abs. über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 9 Ångström) mit einer WHSV von 4 x h⁻¹ geleitet. Irgendwelche Katalysatorgifte las-

sen sich weder vor noch nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG nachweisen. Die so aufbereitete Lösung wird nun bei einer Temperatur von 70°C, einem Druck von 50 bar und einer WHSV von 4 x h⁻¹ an einem nickelausgetauschten Montmorillonit (Montmorillonit der Firma Fluka AG, Darstellung: J. R. Sohn, H. B. Park, J. kor. chem. Soc. 26(5), S. 282 ff., 1982) oligomerisiert. Der Ethylenumsatz beträgt über eine Woche unverändert 99%.

Vergleichsbeispiel 1

Die Ethylenoligomerisierung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch unter Verzicht auf das Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer. Pro Tag sinkt der Ethylenumsatz um etwa 0,5% und beträgt nach einer Woche nur mehr 95,5%.

Beispiel 2

Raffineriepropen mit einem Gehalt von etwa 75 Gew.-% Propen, in dem sich 0,45 Gew.-ppm Schwefel nachweisen lassen, wird analog zu Beispiel 1 aufbereitet und anschließend oligomerisiert, jedoch wird das Raffineriepropen vor der Oligomerisierung über einen mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen mit einem Gehalt von 4,5 Gew.-% Cu (Porendurchmesser 8 Ångström vor dem Austausch mit Kupfer), bei einer Temperatur von 120°C, einem Druck von 50 bar abs. und mit einer WHSV von 0,75 x h⁻¹ geleitet. Nach Passieren dieses Cu-Zeolithen beträgt der Schwefelgehalt des Raffineriepropens nur mehr 7 Gew.-ppb. Zur Oligomerisierung dient ein Nickel-Aluminium-Siliziumoxid-Katalysator mit 15,3 Gew.-% NiO, 9,3 Gew.-% Al₂O₃ und 75,4 Gew.-% SiO₂, der gemäß DE-PS 20 51 402 durch Ko-precipitation von Ni(NO₃)₂ mit Natriumsilikat in Gegenwart von kolloidalem Aluminiumoxid hergestellt wurde. Bei einer WHSV von 5 x h⁻¹, einem Druck von 50 bar abs. und einer Temperatur von 60°C beträgt der Propenumsatz 53,5%, der auch noch nach vier Wochen mit 53,0% de facto unverändert ist.

Vergleichsbeispiel 2

Raffineriepropen wird analog zu Beispiel 2 aufbereitet und oligomerisiert, allerdings ohne den mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen. Nach nur einwöchiger Betriebsdauer ist der Propenumsatz auf 21,5% abgefallen.

Beispiel 3

Aus einem C₄-Kohlenwasserstoff-Schnitt aus einer MTB-Anlage mit 75 Gew.-% an n-Butenen wird Isobutan destillativ abgetrennt. Gleichzeitig damit wird jede Restfruchte sowie der gesamte Gehalt an Methanol und Dimethylether über Kopf abgezogen. Das im Sumpf anfallende n-Butenkonzentrat mit einem Gehalt von 79 Gew.-% n-Buten, 0,05 Gew.-% Isobuten und 0,7 Gew.-ppm tert.-Butylalkohol und 1,1 Gew.-ppm Methyl-tert.-Butylether wird analog zu Beispiel 1 selektiv hydriert, über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide (Porendurchmesser 10 Ångström) bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 6 h⁻¹ geleitet und anschließend bei einer Temperatur von 140°C, einem Druck von 20 bar abs. und einer WHSV von 6 x 1/h oligomerisiert. Nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide beträgt der Gehalt an tert.-Butylalkohol 40

- 90 Gew.-ppb und der an Methyl-tert-butylether 40 Gew.-ppb.

Der zur Oligomerisierung eingesetzte Katalysator wird wie folgt hergestellt:

- 500 g eines Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Bayer AG werden mit 1 l einer 1 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 80°C gehalten und gelegentlich geschüttelt. Danach wird die Lösung abdekantiert und der Katalysator 12 Stunden bei einer Temperatur von 120°C gemischt und anschließend für 48 Stunden bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 18 Gew.-% Nickel.

Die Buten-Umsatz beträgt nach einer Einlaufphase 27,0% und bleibt auch nach weiteren 14 Tagen unverändert.

Vergleichsbeispiel 3

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 3 durchgeführt, aber anstelle des Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Union Carbide wird ein Molekularsieb vom Typ 4 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 4 Å) verwendet. Der anfänglich gleiche Buten-Umsatz sinkt nach 14 Tagen auf 20% abgefallen.

Beispiel 4

Ein Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch mit einem Gehalt von 8,9 Gew.-% an n-Butenen und 0,08 Gew.-ppm Dimethylamin zugemischt. Die Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch wird über ein Molekularsieb vom Typ 5 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 5 Å) geleitet. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 0°C und einer WHSV von 1 x h⁻¹ geleitet und danach nur noch 10 Minuten bei 100°C gehalten. Anschließend erfolgt die Oligomerisierung bei einer Temperatur von 100°C und einer WHSV von 1 x h⁻¹ bei einem Druck von 50 bar abs. und einem Druckverlust von 10 bar abs. Der Katalysator wird wie folgt hergestellt:

100 g eines Molekularsiebs der Firma Ventron, Karlsruhe, werden mit 1 l einer 1 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und bei einer Temperatur von 70°C 6 Stunden lang gehalten. Danach wird die Lösung abdekantiert und der Katalysator 24 Stunden lang mit heißem Wasser extrahiert. Danach wird der Katalysator bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 4,9 Gew.-% Nickel.

Der Buten-Umsatz beträgt nach einer dreitägigen Einlaufphase 29,4% und ist nach drei Wochen mit 29,0% stabil geblieben.

Vergleichsbeispiel 4

Die Oligomerisierung wird gemäß Beispiel 4 wiederholt, allerdings ohne vorheriges Überleiten des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemischs über das zinkausgetauschte Molekularsieb vom Typ 5 X der Firma Bayer AG. Der Buten-Umsatz geht kontinuierlich zurück und beträgt nach drei Tagen 27% und nach einer Woche 20%.

Beispiel 5

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 4

5 durchgeführt, aber das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch enthält darüber hinaus noch 400 Gew.-ppm mehrfach ungesättigte Olefine und 1 Gew.-ppm Schwefel. Sie wird selektiv hydriert und anschließend über ein zinkausgetauschtes Molekularsieb mit einem Gehalt an 2 Gew.-% Zink bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 1 x h⁻¹ geleitet. Das zinkausgetauschte Molekularsieb erhält man durch Ionenaustausch des Schichtgittersilikates vom Typ K 10 der Firma Sudechemie (Porendurchmesser 13 Ångström) in der sich keine mehrfach ungesättigten Olefine, wohl aber noch 43 Gew.-ppm Schwefel nachweisen lassen, wird bei einer Temperatur von 100°C, einem Druck von 5 bar abs. und einer WHSV von 1 x h⁻¹ oligomerisiert. Die Herstellung des hierbei verwendeten Oligomerisierungskatalysators erfolgt analog zu Beispiel 3, nur mit dem Unterschied, daß der Katalysator vor seinem Trocknen 24 Stunden lang mit heißem Wasser extrahiert wird. Der Nickelgehalt des fertigen Oligomerisierungskatalysators beträgt 5,5 Gew.-%.

Nach einer Einlaufzeit von 3 Tagen beträgt der Buten-Umsatz 24% und ist noch nach drei Wochen unverändert.

Vergleichsbeispiel 5

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 5 wiederholt, allerdings ohne vorheriges Überleiten der Einsatz-Kohlenwasserstoff-Fraktion über das zinkausgetauschte Molekularsieb. Der Buten-Umsatz beträgt nach drei Tagen nur noch 17% und ist nach drei Wochen auf Null zurückgegangen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischung mit einem Kohlenwasserstoff-Gemisch, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drucken von 1 bis 70 bar abs., dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten desselben über das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström im wesentlichen Wasser, Alkohole, Stickstoff- und Halogenverbindungen entfernt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem heterogenen nickelhaltigen Katalysator oligomerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem nickel-silicium- und aluminiumhaltigen Katalysator festbett oligomerisiert werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch in der Flüssigphase oligomerisiert werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwas-

serstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Drücken von 1 bis 200 bar abs. leitet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Temperaturen von 0 bis 200°C leitet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung entfernt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung bis auf einen Restgehalt von unter 5 Gew.-ppm entfernt werden.